```
?s pn=fr 2505861
               1 PN=FR 2505861
      S2
?t 2/6/all
 2/6/1
003450181
WPI Acc No: 82-04873J/198249
 Air-conditioning system absorption agent - comprises a mixt. of lithium
 bromide and zinc chloride or zinc bromide
?t 2/7/1
 2/7/1
DIALOG(R) File 351: DERWENT WPI
(c)1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
003450181
WPI Acc No: 82-04873J/198249
 Air-conditioning system absorption agent - comprises a mixt. of lithium
bromide and zinc chloride or zinc bromide
Patent Assignee: OSAKA GAS CO LTD (OSAG )
Inventor: OHUCHI Y; OHUTOSHI S
Number of Countries: 006 Number of Patents: 011
Patent Family:
Patent No Kind Date
                       Applicat No Kind Date
                                                                Week
DE 3218744 A 19821202 DE 3218744 A 19820518 FR 2505861 A 19821119
                                                                198249 B
                                                                198301
JP 57190634 A 19821124 JP 8174739
                                    A 19810518
                                                                198302
                                                                198302
SE 8203089 A 19821220
GB 2103641 A 19830223 GB 8214444 A 19820518
JP 58064130 A 19830416 JP 81163222 A 19811012
                                                                198321
                                                                198504
GB 2103641 B 19850123
                                                                198736
DE 3218744 C 19870910
                                                                198917
JP 89018115 B 19890404
                                                                198924
JP 89024535 B
              19890512
IT 1165786 B 19870429
Priority Applications (No Type Date): JP 81163222 A 19811012; JP 8174739 A
 19810518
Patent Details:
         Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent
Patent
DE 3218744 A
                  16
Abstract (Basic): DE 3218744 A
        The absorption agent is for an air-conditioning and hot-water
    supply system, and consists of lithium bromide as base material. With
    this an additive of a two-ingredient gps. comprising zinc chloride and
    zinc bromide is mixed. Zinc chloride can be added to the base material
    in a percentage by wt. of 40-210. Alternatively 210-380% by wt. of zinc
    bromide can be added. The compsn. can be used as an absorbent for a
    heat pump.
Abstract (Equivalent): DE 3218744 C
        Absorption agent for use in absorption air-conditioning plant and
    hot water supply plant consists of a 75 wt.% aq.soln. of LiBr and
    ZnCl2. When compared with LiBr mixtures with ZnCl2 + ZnBr2 or with
    ZnBr2 alone, the crystallisation temp. is lowest with the ZnCl2 addn.
    by itself. The mixture can be used for air-conditioning plant operating
    to cool rooms or operating in reverse as a heat pump for heating the
        ADVANTAGE - Redn. of crystallisation temp. enables smaller size of
    water-cooled absorption chamber and economic operation of the equipment
    as a heat pump. (3pp)
Abstract (Equivalent): GB 2103641 B
        An absorbent composition to be dissolved into water to prepare an
    aqueous solution used for absorption type air conditioners or hot water
    suppliers, the composition comprising lithium bromide and zinc
    chloride.i
Derwent Class: G04; Q75
```

International Patent Class (Additional): B01J-019/04; C09K-005/00;

The second of th

and the second

F25B-015/06

THIS PAGE BLANK (USPTD)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

2 505 861

PARIS

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

N° 82 08723

- - (72) Invention de : Yasumasa Ohuchi, Seiichi kto et Shoji Qhutoshi.
 - (73) Titulaire : Idem (71)
 - Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger, 115, bd Haussmann, 75008 Paris.

L'invention concerne des perfectionnements dans la composition absorbante destinés à être utilisés dans les conditionnements d'air ou les appareils à eau chaude du type à absorption.

Lorsqu'on utilise de l'eau comme milieu transporteur de chaleur, on emploie généralement comme absorbant du bromure de lithium, utilisant ainsi la solution aqueuse de bromure de lithium comme véritable absorbant, et il est difficile dans un tel système d'utiliser cette solution dans une concentration supérieure à 62 % en poids. La raison de cette restriction réside en ce que la solution aqueuse de bromure de lithium à 62 % a une température de cristallisation d'environ 20°C et ainsi une solution de concentration plus élevée peut causer des perturbations par suite de dépôts apparaîssant même en cours de fonctionnement, sans parler des périodes de repos du système.

En conséquence, la mise en oeuvre habituelle est généralement basée sur l'utilisation d'une solution aqueuse de bromure de lithium à environ 62 % en poids. On considère alors dans le conditionnement d'air destiné à refroidir les chambres 20 d'un immeuble, en utilisant l'eau comme agent de transfert de la chaleur dans l'évaporateur à la température de 5-7°C, et une pression de vapeur d'environ 6 mm de Hg, l'eau dans la chambre d'absorption devrait être sous la même pression d'environ 6 mm de Hg, et donc la température devrait y être maintenue à envi-25 ron 40°C. Afin de maintenir la température de la solution dans la chambre d'absorption à un niveau aussi bas que 40°C, il est difficile d'utiliser un système refroidi par air pour éliminer la chaleur dégagée dans la chambre d'absorption, quand la solution absorbe ici de l'eau ; on est donc amené à utiliser un 30 système refroidi par l'eau, ce qui a comme inconvénient de nécessiter une tour de refroidissement à circulation d'eau, et donc une maintenance supplémentaire.

Il est généralement admis que si l'effet de refroidissement est limité de façon à maintenir en-dessous

l'abaissement de la température à environ 45°C (dans la chambre
d'absorption, il est alors possible d'utiliser un système
refroidi à l'air et il est alors également possible de mettre
en oeuvre le système pour le chauffage des locaux, suivant le
principe de la pompe à chaleur, en utilisant l'air atmosphérique

comme source de chaleur, ce qui n'était pas possible avec une

température descendant jusqu'à 40°C dans la chambre. Mais une absorption à une température aussi élevée nécessite en conséquence une capacité d'absorption élevée, il faut donc enrichir la concentration de la solution absorbante à environ 65 % en poids, quand on utilise une solution de bromure de lithium. Cependant, plus on élève la concentration de la solution absorbante, plus la température de cristallisation dont on a parlé ci-dessus s'élève. Dans le cas précis d'une solution aqueuse de bromure de lithium de 65 % en poids, la température de cristallisation on monte à 40°C environ, ce qui en exclut l'utilisation pratique.

bant approprié ayant une température de cristallisation suffisamment faible, inférieure d'environ 20°C à celle de la solution
de bromure de lithium, tout en ayant une capacité d'absorption
15 comparable à celle de cette solution, alors le refroidissement
par air de la chambre d'absorption devient possible lorsque le
système est utilisé pour le conditionnement d'air, pour refroidir
des locaux, et il peut être aussi utilisé pour chauffer
les locaux suivant le principe de la pompe à chaleur. Même si
20 l'on ne peut abaisser la température de cristallisation de
20°C, un abaissement moindre comme par exemple de lo°C par rapport à la solution de bromure de lithium peut être encore avantageux, car il permettra de réaliser la chambre d'absorption
classique refroidie à l'eau, sous la forme d'une unité nettement
plus petite.

L'invention a pour objectif de proposer des absorbants perfectionnés, qui permettent, dans le cas de conditionnement d'air ou fourniture d'eau chaude du type à absorption, de réduire les dimensions de la chambre d'absorption refroidie à 30 l'eau ou même de réaliser cette unité avec un refroidissement à air, et aussi d'utiliser le système selon le principe de la pompe à chaleur. De nombreuses expériences ont permis de réaliser cet objectif.

Lorsque l'absorbant utilisé est du bromure de

lithium, comme mentionné plus haut, on sait que la situation ne
se degrade pas de façon appréciable si l'on ajoute des quantités
même substantielles d'une ou plusieurs autres matières minérales
très hygroscopiques ou déliquescentes, mais il est généralement
admis qu'alors la température de cristallisation de la solution

absorbante augmente. Toutefois, les expériences pratiquées dans

le cadre de l'invention ont montré en utilisant des absorbants préparés à partir de substances minérales très hygroscopiques ou déliquescentes et de bromure de lithium comme matériau de base, qu'un nombre limité seulement de substances minérales permet un abaissement exceptionnel de la température de cristallisation d'une telle solution absorbante. Ces substances spécifiques sont le chlorure de zinc, le bromure de zinc et les mélanges de ces deux produits.

En conséquence, la composition absorbante selon

1º invention se caractérise en ce que la matière de base est le
bromure de lithium et qu'on ajoute soit du chlorure de zinc,
soit du bromure de zinc, soit un mélange de ces deux produits.

Comme cette addition entraîne l'abaissement de la température
de cristallisation de la solution absorbante, il devient pos
15 sible d'utiliser la solution absorbante à une concentration
plus élevée, ce qui permet de réaliser la chambre d'absorption
refroidie à l'eau sous une forme plus petite, compte tenu de
la capacité d'absorption accrue.

En particulier, lorsque l'additif utilisé est le chlorure de zinc, dans une proportion de 40 à 210 % en poids par rapport au bromure de lithium, il est possible d'abaisser la température de cristallisation de la solution absorbante d'environ 20°C par rapport à celle de la solution de bromure de lithium, ce qui rend finalement possible l'utilisation d'une chambre d'absorption refroidie par air, et le fonctionnement du système selon le principe de la pompe à chaleur.

De plus, en considérant que le chlorure de zinc, le bromure de zinc et leurs mélanges sont les additifs les plus recommandés pour l'objectif recherché, les inventeurs ont test'

30 un grand nombre de substances pour remplacer le bromure de lithium, et ils ont découvert que le chlorure de lithium peut être aussi bien utilisé comme absorbant de base et conduit, avec les additifs mentionnés, à des solutions absorbantes ayant une température de cristallisation abaissée.

Conformément à cette découverte, la seconde composition absorbante selon l'invention est caractérisée en ce
que la matière de base est le chlorure de lithium et qu'elle est
mélangée avec un additif qui est soit le chlorure de zinc, soit
le bromure de zinc, soit le mélange de ces deux produits. Comme
40 un tel mélange entraîne l'abaissement de la température de cris-

1

8.7

....

\$ t.

Š,

tallisation de la solution absorbante, il est possible ici aussi, comme dans le cas du bromure de lithium, de réduire les dimensions de l'unité absorbante refroidie à l'eau.

En particulier, lorsque l'additif utilisé est le chlorure de zinc, dans une proportion de 110-200 % en poids par rapport au chlorure de lithium, ou lorsque l'additif utilisé est le bromure de zinc, en proportion de 210-380 % en poids, il est possible d'abaisser la température de cristallisation de la solution absorbante d'environ 20°C par rapport à celle de la solution de bromure de lithium, de sorte qu'il est possible d'utiliser une chambre d'absorption refroidie par air, et de faire fonctionner le système selon le principe de la pompe à chaleur.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des dessins annexés, dans lesquels les figures représentent :

- la figure 1 montre la température de cristallisation en fonction de la quantité d'additif mélangée au bromure de lithium (LiBr) ;
- la figure 2 montre les variations de l'équilibre 20 pression de vapeur/température en fonction de la concentration de l'absorbant constitué par du chlorure de zinc (ZnCl,) et du bromure de lithium (LiBr) ;
 - la figure 3 est identique à la figure 1, mais avec du chlorure de lithium (Li Cl) comme absorbant de base.

25

La figure 1 montre comment la température de cristallisation varie en fonction de la proportion respective des trois types d'additifs mélangés au bromure de lithium (LiBr), soit le chlorure de zinc seul (ZnCl2) soit le bromure de zinc seul (Zn Br₂) soit un mélange de poids égaux de Zn Cl₂ et de 30 Zn Br₂), en utilisant toujours une solution aqueuse à 75 % en poids d'absorbant constitué par le bromure de lithium et l'additif respectif. En abscisse, on a représenté le rapport (% en poids) de l'additif au bromure de lithium, tandis qu'une ligne horizontale représentée par le zéro en ordonnées, représente la température de cristallisation de référence de la solution aqueuse de LiBr ayant la même capacité d'absorption que la solution absorbante contenant l'additif respectif, et les chiffres portés en ordonnées montrent l'abaissement de température (en °C) de cristallisation de la solution absorbante mélangé d'additif 40 par rapport à la température de référence.

Les résultats montrent l'abaissement considérable de la température de cristallisation réalisée par le mélange d'additif. En particulier, lorsqu'on ajoute du chlorure de zinc seul dans une proportion de 40-210 % en poids par rapport au bromure de lithium, et lorsqu'on ajoute un mélange de chlorure de zinc et de bromure de zinc dans une proportion de 80-120 % en poids par rapport au bromure de lithium, il en résulte un abaissement de la température de cristallisation de plus de 20°C, ce qui permet de réaliser la chambre d'absorption sous une forme 10 refroidie par air, et de faire fonctionner le système selon le principe de la pompe à chaleur. Lorsqu'on additionne du bromure de zinc seul, on ne constate pas un abaissement aussi remarquable de la température de cristallisation, qu'un abaissement de plus de 20°C, néanmoins il se produit encore un abaissement de température suffisant pour permettre de réduire les dimensions de l'unité d'absorption refroidie à l'eau. Un important avantage apporté par cet exemple consiste en ce que l'attaque des métaux par corrosion est plus faible qu'en cas d'addition de chlorure de zinc. Par ailleurs, les résultats montrent également que lorsque du chlorure de zinc ou du bromure de zinc sont utilisés 20 seuls comme additif, on réalise un abaissement maximum de la température de cristallisation lorsque cet additif est mélangé en proportion pondérale égale au bromure de lithium.

d'équilibre pression de vapeur/température en fonction de la concentration de l'absorbant obtenu par le mélange de poids égaux de chlorure de zinc (ZnCl₂) et de bromure de lithium (LiBr). Les droites continues représentent la solution aqueuse absorbante en diverses concentrations (en % en poids). La droite en pointillé représente le cas de la solution aqueuse à 62 % en poids de bromure de lithium (LiBr) seule, montrant essentiellement les mêmes caractéristiques que les autres droites. Les chiffres en ordonnées représentent la pression de vapeur d'équilibre (mm Hg), et les chiffres en abscisses représentent la température (°C).

Se référant à la droite horizontale en pointillé de la figure 2, correspondant à une pression de vapeur de 6 mm de Hg, qui est supposée être la pression régnant dans la chambre d'absorption, il apparaît que dans le cas de la solution aqueuse de classique de bromure de lithium à 62 % en poids, la température

14

dans cette chambre d'absorption devrait être de 40°C, mais dans le cas d'une solution aqueuse à 78 % en poids du mélange absorbant bromure de lithium-chlorure de zinc, la température de la chambre peut monter jusqu'à 55°C, puisque cette solution peut être utilisée en toute sécurité, aucune cristallisation ne pouvant se produire même à cette température élevée.

La figure 3 représente les variations de la température de cristallisation en fonction respectivement du rapport de mélange des trois types d'additifs avec le chlorure de litium (Li Cl), les additifs étant à nouveau le chlorure de zinc (Zn Cl₂) seul, le bromure de zinc (Zn Br₂) seul, et un mélange de parties égales de chlorure de zinc (Zn Cl₂) et de bromure de zinc (Zn Br₂), en utilisant toujours une solution aqueuse à 70 % en poids d'absorbant constitué par du chlorure de lithium (Li Cl) et un des additifs.

Les chiffres en abscisses représentent les proportions de mélange (% en poids) de l'additif avec le chlorure de
lithium, tandis qu'une droite horizontale en pointillé, passant
par le zéro en ordonnées, représente la température de cristallisation de référence de la solution aqueuse de bromure de
lithium (Li Br) ayant la même capacité d'absorption que la solution absorbante comportant un additif, et les chiffres en ordonnées correspondent à la différence de température (°C) de
cristallisation de la solution d'absorbant avec additif par
rapport à la température de référence.

Les résultats montrent qu'un abaissement considérable de la température de cristallisation peut être réalisé par l'emploi de ces additifs. En particulier, lorsqu'on ajoute du chlorure de zinc seul dans une proportion de 110-200 % en poids par rapport au chlorure de lithium, lorsqu'on ajoute du bromure de zinc seul dans une proportion de 210-380 % en poids par rapport au chlorure de lithium, et lorsqu'on ajoute un mélange de chlorure de zinc et de bromure de zinc dans une proportion de 200-330 % en poids par rapport au chlorure de lithium, il en résulte un abaissement spectaculaire de la température de cristallisation de plus de 20°C, permettant ainsi de réaliser la chambre d'absorption sous la forme refroidie par air, et de faire fonctionner le système selon le principe de la pomp à chaleur.

application dans différents types de conditionnement d'air à absorption, par exemple ceux comprenant exclusivement le refroidissement de l'air chaud des locaux, le réchauffement de l'air froid des locaux exclusivement, ou le refroidissement et le réchauffement selon le cas, ou ceux comprenant la fourniture d'eau chaude, ainsi que bien sûr pour la fourniture d'eau chaude seule.

REVENDICATIONS

- l°) Composition absorbante pour le conditionnement d'air ou la fourniture d'eau chaude, du type par absorption, composition caractérisée en ce que la matière de base est le bromure de lithium auquel est mélangé un additif qui est soit le chlorure de zinc, soit le bromure de zinc, soit un mélange de ces deux produits.
- 2°) Composition absorbante selon la revendication l, caractérisée en ce que l'additif est le chlorure de zinc et qu'il est ajouté dans une proportion de 40 à 210 % en poids par rapport à la matière de base qui est le bromure de lithium.
- 3°) Composition absorbante pour le conditionnement d'air ou la fourniture d'eau chaude du type par absorption, composition caractérisée en ce que la matière de base est le 15 chlorure de lithium auquel est mélangé un additif qui est soit le chlorure de zinc, soit le bromure de zinc, soit un mélange de ces deux produits.
- 4°) Composition absorbante selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'additif est le chlorure de zinc et 20 qu'il est ajouté dans une proportion de 110-200 % en poids par rapport à la matière de base qui est le chlorure de lithium.
 - 5°) Composition absorbante selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'additif est le bromure de zinc et qu'il est ajouté dans une proportion de 210-380 % en poids par rapport à la matière de base qui est le chlorure de lithium.

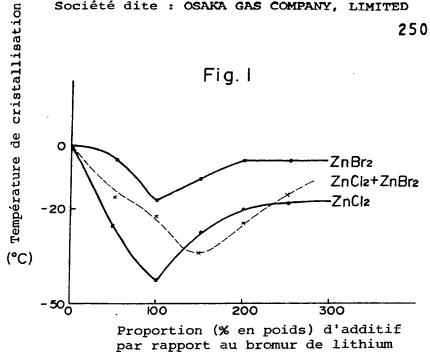


Fig.2

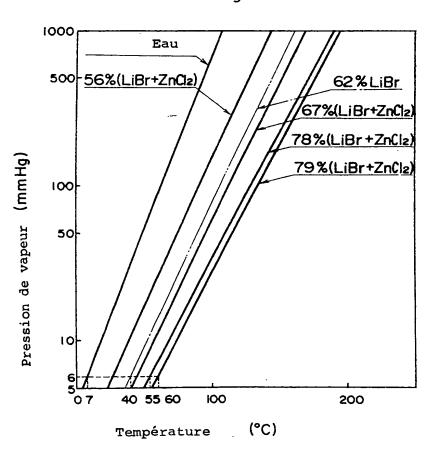
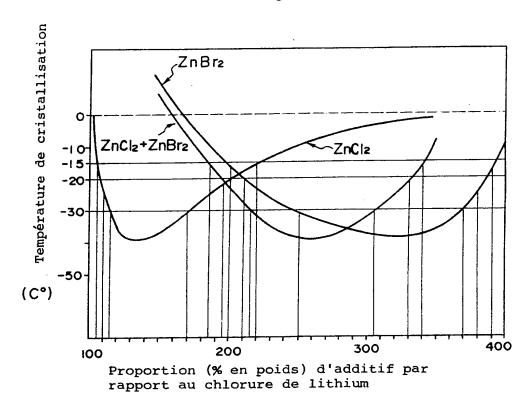


Fig. 3



THE REPORT OF THE PARTY OF THE